

CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE PASTAS DE CAL

Rosell, J.R.^{1*}; Chinchón, S.²; Haurie, L.¹; Navarro, A.¹; Rodríguez, I.¹

¹ Escuela Politécnica Superior de Edificación de Barcelona. UPC. España

² Departamento de Construcciones Arquitectónicas de la Universidad de Alicante. España

(*) joan.ramon.rosell@upc.edu

Resumen

Este trabajo presenta las características reológicas de pastas de cal, especificando la influencia de su origen en la obtención de valores de trabajabilidad. El estudio se realiza sobre pastas de cal hidratada, de diferentes edades de maduración y sobre pastas procedentes de cal en polvo.

En la práctica artesanal del uso de estos tipos de pasta de cal en obra, la diferencia de trabajabilidad es conocida, lo que comporta distintos rendimientos en la ejecución del revestimiento.

En este estudio se presentan los primeros resultados obtenidos en cuanto a: tamaño de grano (granulometría láser); estructura cristalina (difracción de rayos X y microscopía electrónica); trabajabilidad (viscosidad plástica, índice de flujo, índice de trabajabilidad) dependiendo de la cantidad de agua añadida y de la capacidad de retención de ésta en cada pasta.

Introducción

La cal ha sido el conglomerante universal a lo largo de la historia de la construcción hasta la aparición industrial del cemento. En el siglo XX se ha producido la generalización del uso del cemento en España hasta dejar a la cal un papel casi anecdótico. En los países de nuestro entorno el proceso ha sido similar si bien la presencia de la cal, y en particular de la cal hidráulica, es algo mayor.

Sin embargo, esa paulatina desaparición de un material y del oficio asociado a él, es coincidente en el tiempo con la industrialización de la producción de la cal, con similar tecnología a la de la industria del cemento, produciéndose hoy en día materiales de muy alta pureza, y lo que es más importante, de características constantes.

La restauración y conservación de los monumentos históricos ha producido un creciente interés por los morteros y las pastas de cal, máxime si consideramos los distintos problemas acaecidos en diferentes intervenciones realizadas utilizando como conglomerantes los cementos.

Este “renacer” del uso de la cal conlleva la discusión de que tipo de cal debe usarse. En algunas zonas la discusión se centra en la cal hidráulica frente al mortero mixto de cal aérea y cemento portland, en otras se postula por el mortero de cal aérea y las puzolanas como elemento hidráulico.

Otro frente abierto en la discusión está en la **cal en pasta**, producida de forma tradicional, frente a la **pasta de cal** a partir de cal aérea en polvo mezclada con agua [Rattazzi 2007].

Desde un punto de vista químico, se trata de partículas de hidróxido cálcico y agua. El tamaño de las partículas y su superficie específica (entre otros factores) son relevantes para su reactividad con el CO₂ ambiental, para las diferentes características mecánicas conseguidas, para las propiedades vinculadas a la porosidad, etc.

Desde el punto de vista físico, se trata de dispersiones de partículas de hidróxido cálcico en agua y por tanto se pueden caracterizar desde el punto de vista reológico.

Las reglas generales de producción de cal tradicional eran bien conocidas por los romanos. Estas postulaban la elección de las materias a cocer de entre las más blancas y puras, y la necesaria maduración de la pasta de cal a lo largo de varios meses o incluso años. Plinio el Viejo [G. Plinio Secondo] aseguraba que ésta debía madurar al menos 3 años para que tuviera buenas uniones. Leon Battista Alberti [Alberti s. XV] loaba las excelencias de una cal con 5 siglos de envejecimiento.

Una de las mejores propiedades de estas pastas es su excelente trabajabilidad y plasticidad. Esta depende en gran medida del tamaño y la forma de las partículas de hidróxido cálcico dispersas, las cuales están influenciadas por el proceso de maduración de las pastas. Con el tiempo, se produce la lenta transformación de cristales prismáticos a cristales tabulares de mucho menor tamaño, con lo que se consigue un aumento de la superficie específica y de la viscosidad [Rodríguez-Navarro 1998].

Este trabajo presenta algunas de las características reológicas de pastas de cal, partiendo de materiales de origen y edades distintas, en línea similar a otros trabajos anteriores [Atzeni 2004].

Objetivos

Este trabajo pretende establecer metodologías encaminadas a caracterizar reológicamente las **cales en pasta** obtenidas mediante la hidratación de la cal viva (CaO) y posteriormente dejada envejecer y las **pastas de cal** obtenidas añadiendo agua a la cal hidratada (Ca(OH)₂) en polvo.

Para ello se han realizado los siguientes ensayos para tres tipos de pasta:

1. Estudiar las características reológicas de las pastas de cal.
2. Analizar la influencia de la humedad y el contenido de (Ca(OH)₂).
3. Obtener modelos matemáticos generalizados que permitan la determinación de la viscosidad en función de la humedad y el contenido de cal hidratada.
4. Microscopia electrónica
5. Análisis granulométrico
6. Difractometría de rayos X y análisis termogravimétricos

Fundamentos teóricos

- Ley de Newton de la viscosidad

Los líquidos puros y homogéneos de bajo peso molecular así como los gases, se comportan de acuerdo con la ley de Newton, la cual viene representada, en coordenadas rectangulares, por la siguiente expresión:

$$\tau = -m \frac{dV}{dy} \quad (1)$$

es decir, el esfuerzo cortante a que se somete un fluido, es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local, y esta constante de proporcionalidad es conocida por viscosidad. Los fluidos que cumplen esta ley se denominan por lo tanto, fluidos newtonianos; de acuerdo con esta ley, al representar gráficamente el esfuerzo cortante versus el gradiente de velocidad, para un fluido determinado, debe obtenerse una línea recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente a una cierta temperatura y presión, es la viscosidad del fluido. Sin embargo, existen muchos materiales de importancia industrial que no se comportan de acuerdo con la ley de Newton y son llamados, por lo tanto, fluidos no-newtonianos. Para estos materiales el comportamiento de los esfuerzos cortantes a diferentes gradientes de velocidad, puede establecerse mediante una fórmula generalizada:

$$\tau = -\mu_a \frac{dV}{dy} \quad (2)$$

en la que μ_a es denominada viscosidad aparente, y puede expresarse como una función del gradiente de velocidad o del esfuerzo cortante, indistintamente, y puede aumentar o disminuir con el incremento del gradiente de velocidad. La viscosidad aparente se define de acuerdo con la ecuación (2)

$$\mu_a = \frac{\tau}{g} \quad (3)$$

donde:

$$g = -\frac{dV}{dy}$$

- Modelos matemáticos más utilizados para fluidos no-newtonianos

La curva de flujo de los fluidos no-newtonianos no es lineal, y si es lineal no pasa por el origen de coordenadas. Los modelos matemáticos describen la relación que existe entre el gradiente de velocidad y el esfuerzo cortante; de estos modelos, los más utilizados entre otros son: el modelo de Ostwald de Waele para fluidos pseudoplásticos, el de los plásticos Bingham o Casson, el de Herschel-Bulkley y otros.

El modelo de ley de potencia de Ostwald-de-Waele puede modelar fluidos pseudoplásticos cuando el exponente, que caracteriza la ley, es menor que uno. Algunos ejemplos de fluidos pseudoplásticos son: pinturas, gomas, sangre, suspensiones, etcétera. Esta ley modela los fluidos newtonianos cuando n es igual a uno, y cuando n es mayor que uno, representa a fluidos dilatantes. Como ejemplos de estos fluidos, se pueden citar, entre otros, el azúcar, tierra húmeda, suspensiones de almidón de maíz o de arroz.

Teniendo en cuenta que las pastas de cal se ajustan convenientemente al modelo de Ostwald de Waele, sólo haremos énfasis en las características de los fluidos que se ajustan a dicho modelo.

Este modelo viene expresado por la relación:

$$\tau = K|g|^n \quad (4)$$

Esta expresión se conoce también como ley de Potencia. En este modelo K es denominado índice de consistencia y n índice de flujo e indica cómo se aleja de un

fluido newtoniano. Para los fluidos que se ajustan a este modelo la definición de viscosidad aparente dada por la ecuación (3) se expresa por:

$$m_a = K|\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (5)$$

Si $n < 1$, un incremento del gradiente de velocidad provocará una disminución en la viscosidad del fluido, denominándose en estos casos fluidos pseudoplásticos.

Si $n > 1$, un incremento del gradiente de velocidad provocará un aumento en la viscosidad y estaremos en presencia de un fluido dilatante.

Procedimiento experimental

Para el desarrollo de los experimentos se tomaron tres muestras de cal de diferentes orígenes:

O.G. 18 meses. Se trata de una cal en pasta producida por Oriol Garcia, S.L, de forma tradicional a partir del apagado en balsa de un CaO industrial procedente de la empresa Cales de Pacs S. A.. Ha envejecido a lo largo de 18 meses en bodega y en barril de plástico.

CC 12 meses. Pasta de cal producida industrialmente por la empresa Calcinor S.A., a partir del amasado con agua de una cal en polvo comercial posteriormente mantenida en bidón de plástico a lo largo de 12 meses. Según la futura nomenclatura recogida por el proyecto de norma europea [EN 459-1 2007], se trata de EN 459-1 CL 90-S PL

PACS 20 días. Pasta de cal preparada en el laboratorio a partir de cal cálcica apagada industrialmente CL 90-S, procedente de Cales de Pacs S. A. amasada con agua y envejecida 20 días.

Se ha determinado la distribución del tamaño de partículas, de las tres muestras de cal, a partir del análisis granulométrico mediante analizador por difracción láser LS 13 320 (Beckman Coulter), con redispersión previa de la muestra por ultrasonidos a lo largo de 10 minutos. Posteriormente se han caracterizado cristalográficamente mediante difracción de rayos X con un difractómetro Siemens D-500 con tubo de Cobre y se han sometido a análisis termogravimétricos realizados en una termobalanza TGA-SDTA 851e / SF / 1100 Mettler Toledo, con una velocidad de 10°C/min, en un ciclo de calentamiento de 30°C hasta 1100°C, en atmósfera inerte. Finalmente se ha observado la forma de las partículas mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca Jeol JSM 6400.

La figura 1 ilustra la distribución granulométrica de las muestras y en la tabla 1 se recogen los principales indicadores estadísticos de las tres muestras comparadas.

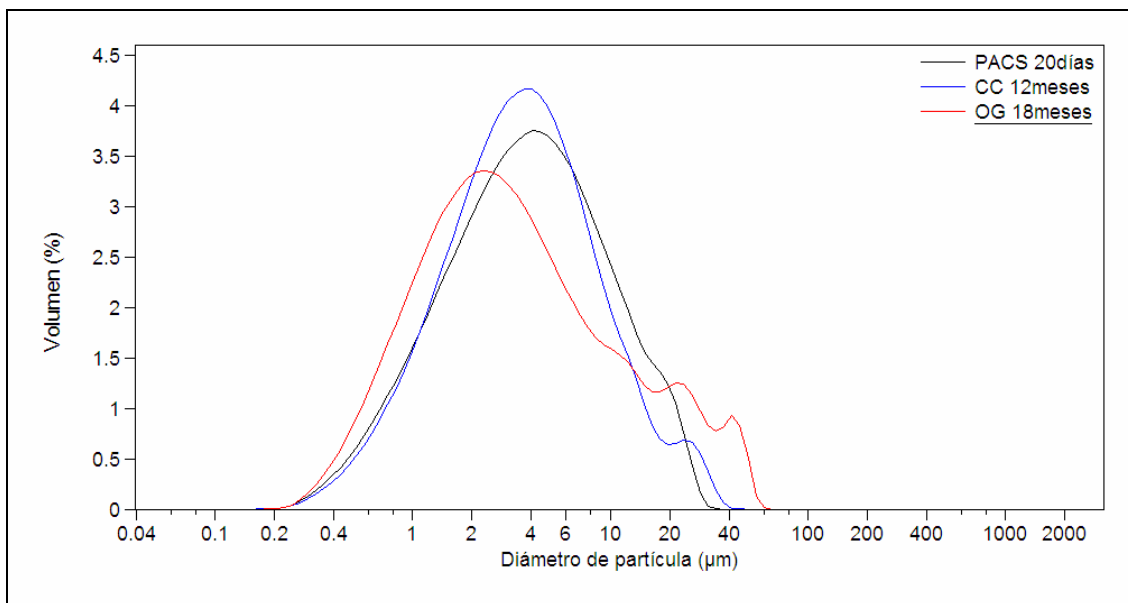
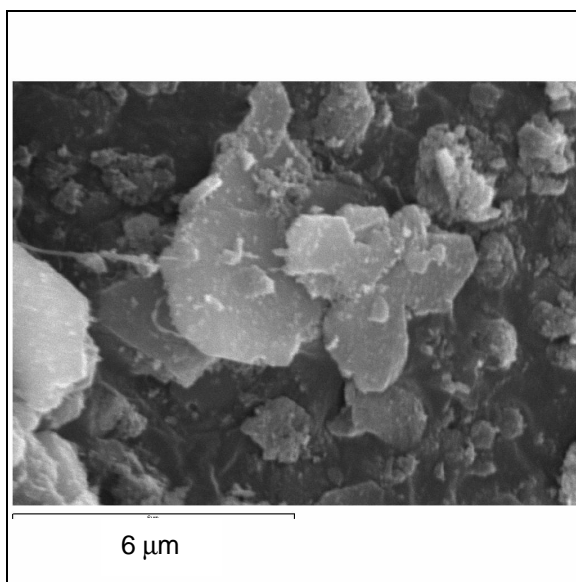


Figura 1. Análisis granulométrico correspondiente a las tres muestras analizadas.

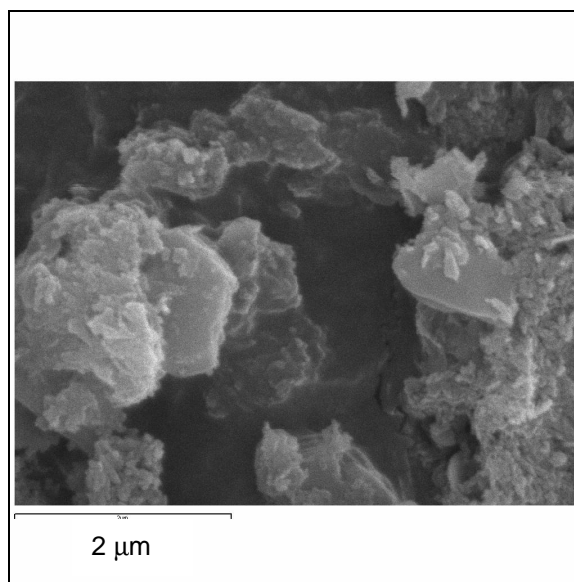
	Media	Desv. Std.	c.v.	< 1 μm	< 10 μm	< 100 μm	< 10 %	< 25 %	< 50 %
O.G. 18 meses	6,978	9,683	139%	13,90%	80,20%	100%	0,83 μm	1,48 μm	3,03 μm
CC 12 meses	5,272	5,402	102%	8,77%	87,50%	100%	1,07 μm	1,91 μm	3,56 μm
PACS 20 días	5,57	5,202	93,40%	9,73%	84,10%	100%	1,01 μm	1,91 μm	3,82 μm

Tabla 1. Principales indicadores obtenidos en los análisis granulométricos, comparados entre las tres muestras de cal.

La interpretación del conjunto de resultados confirma la relación entre el envejecimiento de la cal en pasta y la reducción del tamaño de partícula. Este extremo se corrobora en la observación a microscopía electrónica Figura 2. La tendencia a la aglomeración, y la dificultad para la redispersión, parecen justificar la existencia de una cantidad significativa de falsas partículas de mayor tamaño.



PACS 20 días



O.G. 18 meses

Figura 2. Microfotografías de dos pastas de cal

Las fases cristalinas obtenida por DRX son únicamente Portlandita y Calcita (Figura 3). El análisis termogravimétrico TG no muestra pérdidas de peso significativas a las

temperaturas de descarbonatación de la Calcita, sólo muestra pérdidas de agua de amasado y de constitución de la Portlandita (Figura 4). La presencia de la Calcita detectada en DRX se considera debida a una parcial carbonatación durante el proceso de manipulación de las muestras.

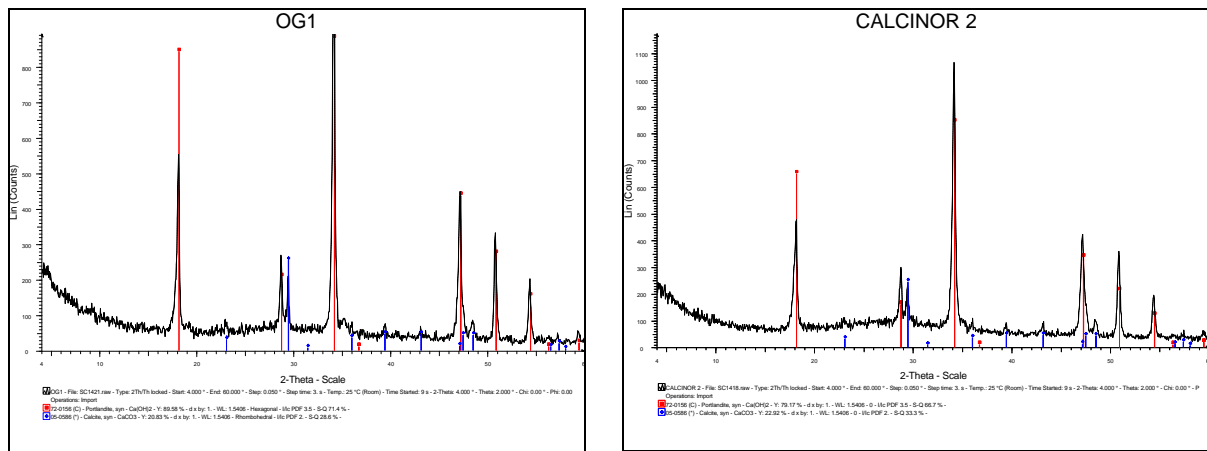


Figura 3. Difractograma correspondiente a O.G. 18 meses. Se identifican Portlandita i Calcita exclusivamente

Difractograma correspondiente a CC 12 meses. Se identifican Portlandita i Calcita exclusivamente.

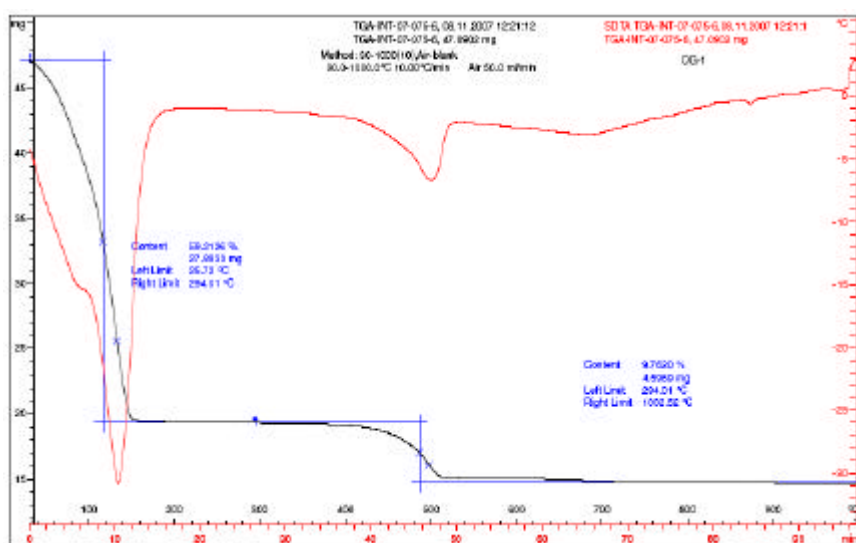


Figura 4. Curva termogravimétrica correspondiente a la muestra O.G. 18 meses.

- Técnicas reológicas de medición para la obtención de las curvas de flujo

Para el desarrollo de los experimentos se tomaron las tres muestras de pastas de cal, cada una de ellas con diferentes porcentajes de sólidos.

Los experimentos reológicos fueron realizados en un viscosímetro rotacional Brookfield DV-II, el cual permite medir momentos con precisiones del 1% (Figura 5).



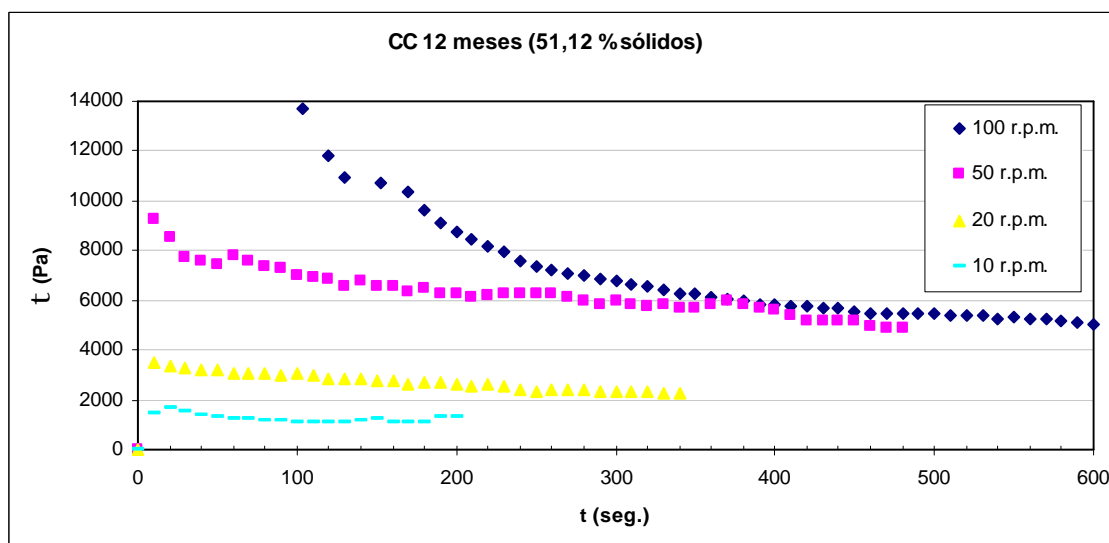
En el experimento se utilizó un cilindro de medición de 18,84 mm de diámetro y longitud equivalente de 74,9 mm. Para realizar las determinaciones se utilizó un recipiente estacionario de 120 mm de diámetro interno y profundidad de 200 mm. Cada muestra se prepara estacionando la muestra 24 horas y se decanta el agua superficial. La muestra se homogeneiza previamente mediante agitación mecánica durante varios minutos antes de utilizarse en el viscosímetro; según el funcionamiento del equipo se obtienen los diferentes valores del momento y velocidades de rotación (**N**). Posteriormente, se grafía el esfuerzo cortante (**t**) vs tiempo (**t**) y se determinan los parámetros reológicos del gradiente de cizalla (**g**) y del esfuerzo cortante, luego se ajusta la curva por regresión lineal en escala log-log y se determina el modelo que rige el comportamiento de la pasta (en el caso de las pastas de cal se ha considerado que corresponde a la ley de Potencia o Modelo de Ostwald de Waele).

Figura 5. Viscosímetro rotacional tipo Brookfield

Resultados experimentales

Para realizar la caracterización reológica de las diferentes muestras de pastas de cal utilizadas, se determinaron los valores de esfuerzo cortante (τ) y el número de revoluciones del cilindro rotor (**N**). A partir de estos valores y suponiendo que las seudocurvas de flujo corresponden a un fluido del tipo Ostwald de Waele, se calculan los parámetros reológicos: índice de consistencia (**K**) y índice de flujo (**n**).

En la Figura 6 se muestran los valores de τ vs **t** para la muestra de pasta de cal CC envejecida 12 meses con un 51,12% y 48,78% de sólidos de Ca(OH)_2 y diferentes velocidades de rotación del cilindro **N**. Cuando la velocidad de rotación es alta y el tanto por ciento de sólido es elevado las medidas son erróneas hasta que se estabilizan.



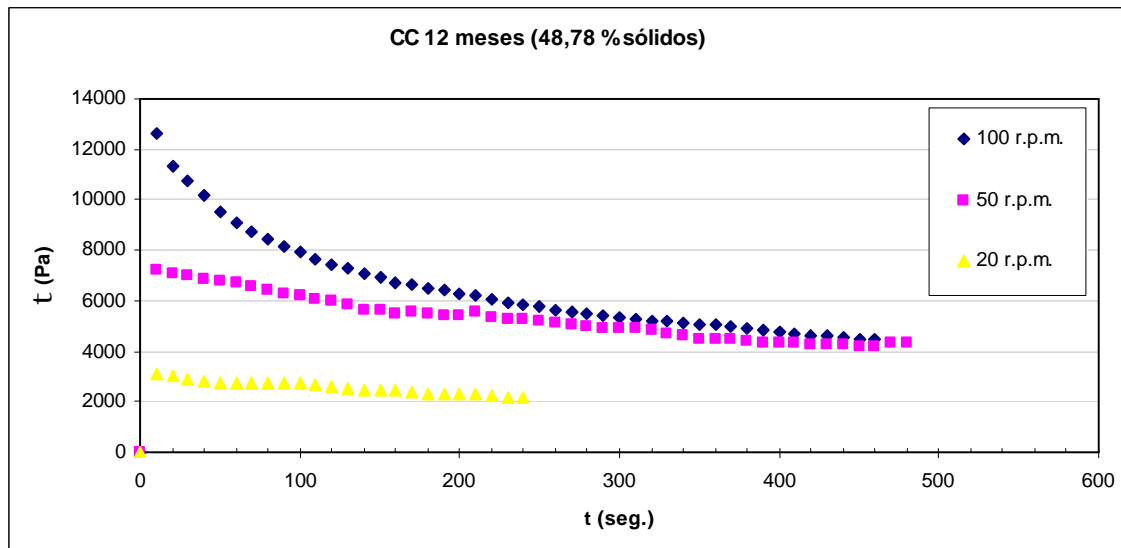


Figura 6. Evolución temporal del esfuerzo de cizalla para distintas velocidades de rotación del cilindro y para 51,12% de sólido y para 48,78% de sólido

En la Figura 7 se muestra la evolución temporal del porcentaje máximo de momento o par de cilindro para la pasta de cal CC de 12 meses con diferentes porcentajes de sólido para velocidad de rotación de 100 r.p.m..

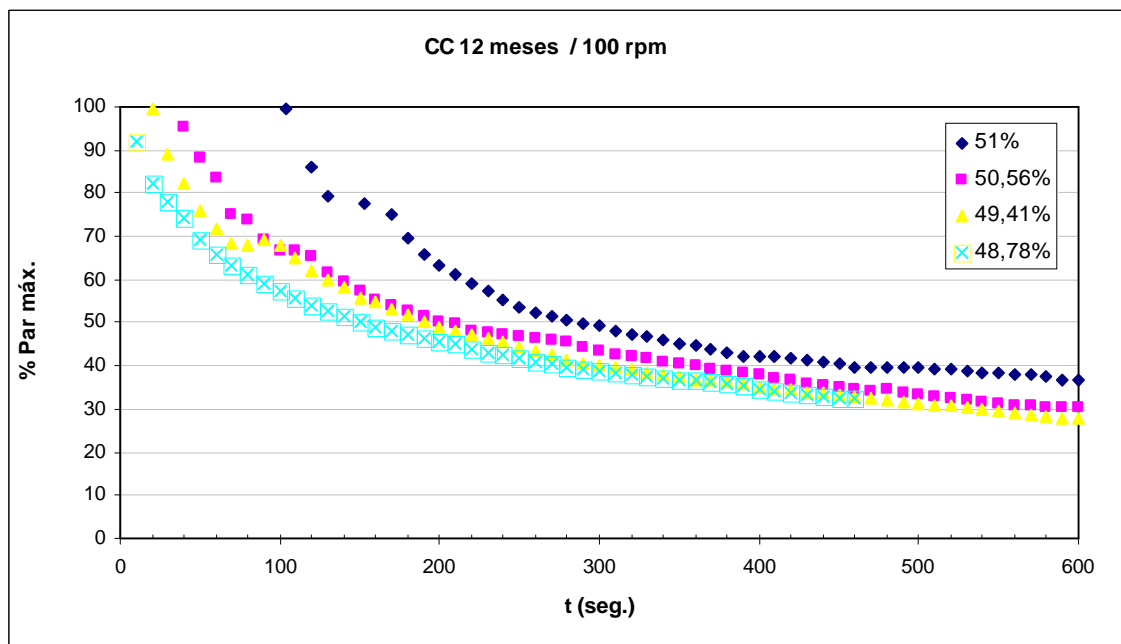


Figura 7. Evolución temporal del porcentaje de par máximo para diferentes porcentaje de sólidos.

La Figura 8 muestra el comportamiento del flujo para la muestra CC de 12 meses al comienzo ($t = 150$ s) de la evolución temporal. Como se puede observar, el índice de consistencia K disminuye a medida que aumentamos la concentración de sólido. El índice de flujo n , aumenta con la concentración de sólido.

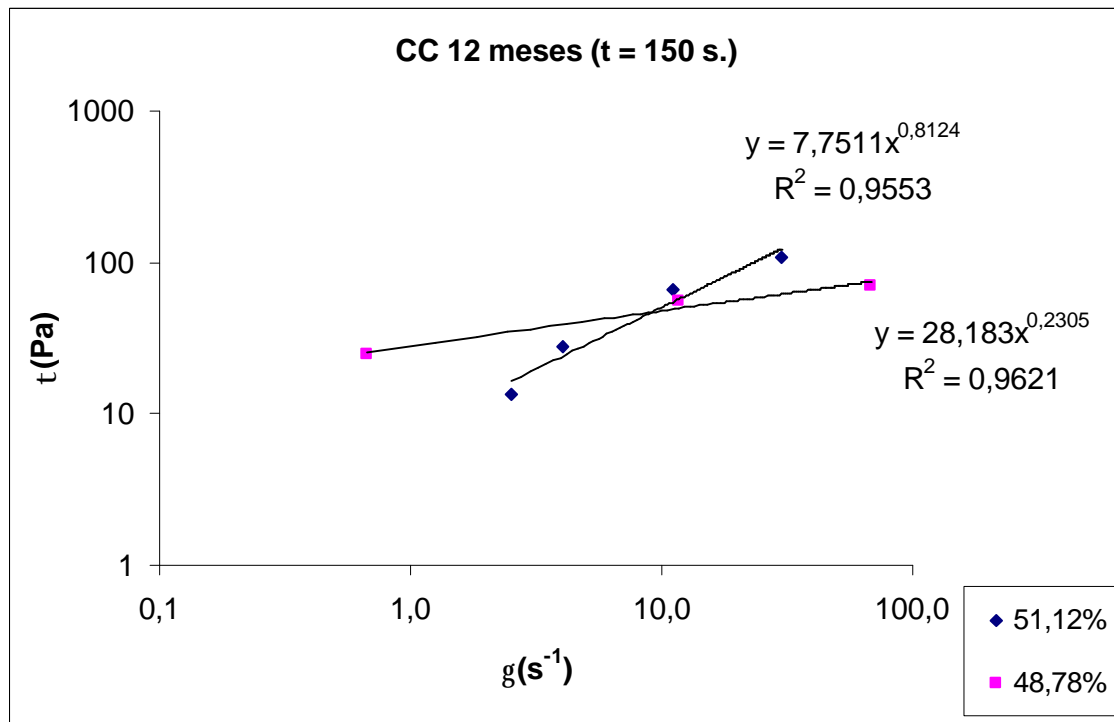
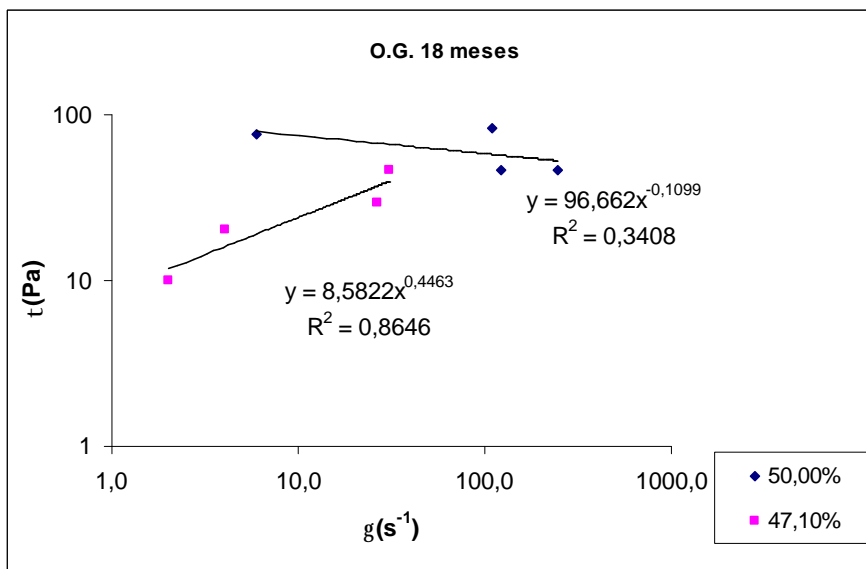


Figura 8. Esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad al comienzo de la evolución temporal.

La Figura 9 muestra el comportamiento de las tres pastas de cal al final de su evolución temporal para diferentes concentraciones de sólido. La pasta de cal OG de 18 meses y 50% de concentración de sólido muestra un comportamiento anómalo que no se ajusta a una ley potencial, esto es debido a la agregación de partículas y la resistencia al movimiento debido a su heterogeneidad.



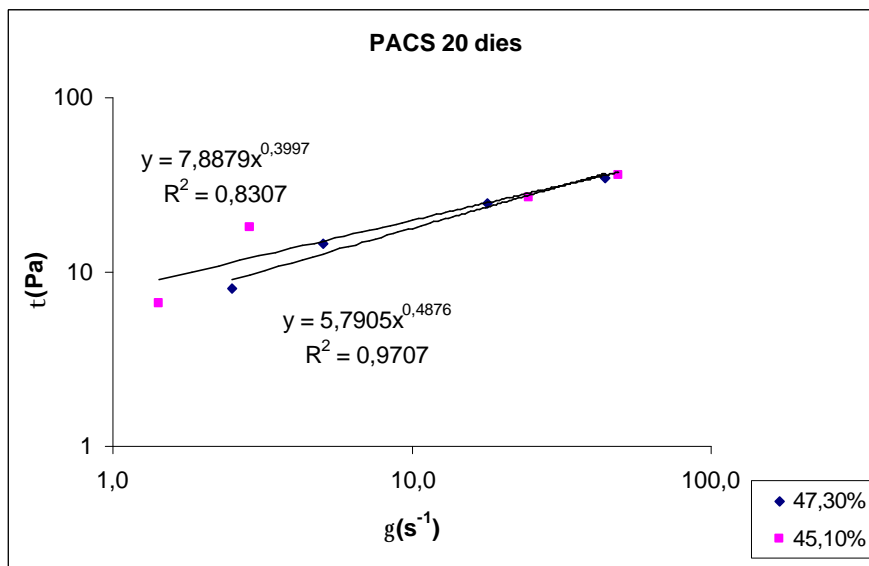
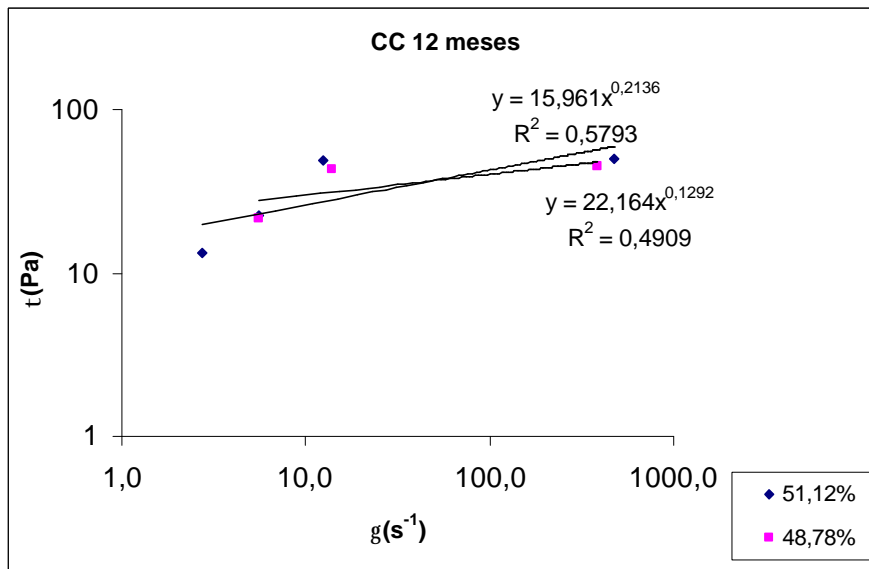


Figura 9. Esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad para las tres pastas analizadas de diferente antigüedad.

En la Figura 10 se comparan las tres pastas de diferente antigüedad al comienzo del experimento, una vez transcurridos los primeros 150 segundos, para dar tiempo a eliminar la transitoriedad. En este caso el índice de comportamiento del flujo, n , aumenta con la antigüedad de las pastas.

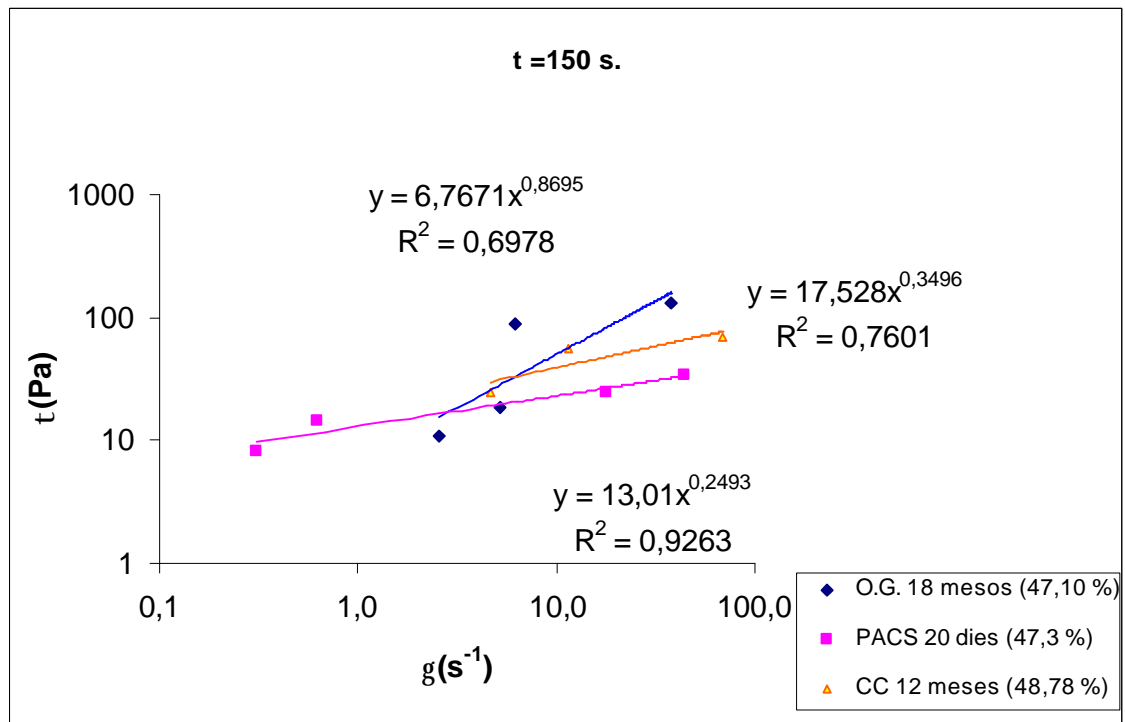


Figura 10. Comparativa de esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad para las tres pastas en el comienzo y al final de la evolución temporal

Las pastas estudiadas son fluidos no newtonianos altamente pseudoplásticos que se han ajustado convenientemente al modelo Ostwald de Waele. De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que estas pastas son fluidos altamente viscosos con un índice de flujo que varía de 0,87 a 0,25, y con índices de consistencia que varían entre 6.77 y 17.6 para las distintas antigüedades.

El índice de consistencia aumenta con el incremento del contenido de humedad. La influencia de estas variables debe ser estudiada con más detenimiento en un mayor número de muestras, con vistas a poder determinar su efecto específico sobre las propiedades reológicas.

Conclusiones

Estos resultados son preliminares y muestran que las herramientas de análisis son válidas y permiten discriminar científicamente las tradicionales apreciaciones organolépticas realizadas por los operarios que trabajan en el ámbito de la cal en la construcción.

Los resultados obtenidos mediante estas herramientas podrán ser comparados con otras técnicas más simples (escurrimiento, cono de Mars, mesa de sacudidas, etc.) buscando las mejores correlaciones entre distintas técnicas, para finalmente pautar sistemas y metodologías fácilmente implementables.

Del análisis de los resultados obtenidos se llega a las siguientes conclusiones:

1. Las pastas de cal son materiales altamente viscosos que se han ajustado convenientemente al modelo reológico de Ostwald de Waele.
2. Las pastas de cemento son productos altamente pseudoplásticos con índices de flujo comprendidos entre 0,87 y 0,25.

3. El índice de consistencia aumenta con el incremento de la humedad, mientras que el índice de flujo aumenta con la antigüedad.
4. Se ha comprobado que el tamaño de grano es inferior en las pastas más antiguas, tal como era de esperar.

Agradecimientos

Agradecemos la colaboración de Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Químicas de la Universidad de Barcelona. por la utilización del viscosímetro Brookfield.

Agradecemos a Cales de Pacs S.A. y a Oriol García por todas las facilidades prestadas para este y otros estudios referentes a la cal.

Este estudio ha sido financiado por MEC (Spain), por los proyectos FIS2005-06912-C02-01 y FIS2006-11452-C03-02.

Bibliografía

Alberti L. B. (1966) De re aedificatoria, siglo XV.

Atzeni C., A. Farsi, D. Floris, P. Meloni (2004)- Effect of Aging on Rheological Properties of Lime Putty. J. Am. Ceram. Soc., **87** [9] 1764-1766

EN 459-1 2007 Building lime.

Plinio Secondo G.. (1988) Naturalis Historia, libro quinto, 709-711, G. Einaudi, Torino

Rattazzi A.. (2007) Conosci il Grassello di Calce?. Edicom Edizioni

Rodríguez-Navarro C., Eric Hansen y William S. Ginell (1998) "Calcium Hydroxide Crystal Evolution on Aging of Lime Putty" J. Am. Ceram. Soc. 81 [11];